Lane Medical Library

# DERIVATE

DES

# DIAETHYLACETESSIGESTERS.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

AUGUST BERGE

AUS ROTENBURG IN HESSEN-NASSAU.

HALLE A. S.

HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.

1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

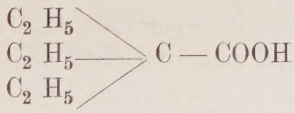
https://archive.org/details/IA40153703_0221

MEINEN LIEBEN ELTERN.

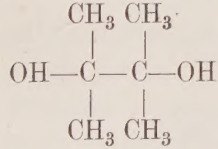
## Theoretischer Teil.

Aus der chemischen Konstitution einer Reihe von neuerdings aufgekommenen Schlafmitteln zieht v. Mehring[1]) den Schluss, dass hypnotische Wirkung in ganz besonderem Grade dem tertiär gebundenen Aethyl zukomme. So wirken tertiäre Alkohole stärker narkotisch als sekundäre und primäre. Aehnlich verhalten sich die alkylsubstituierten Harnstoffe und Ketone. Von den Fettsäuren ist die ein tertiäres Aethyl enthaltende Dimethyläthylessigsäure ebenfalls von narkotischer Wirkung. Es war zu erwarten, dass Triäthylessigsäure diese Fähigkeit in noch grösserem Masse besitzen würde, da in ihr an ein Kohlenstoffatom drei tertiäre Äthyle gebunden sein würden.

Auf Anregung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. J. Volhard versuchte ich deshalb diese triäthylierte Essigsäure von der Formel



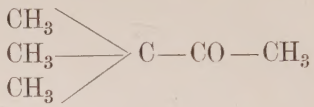
darzustellen. — Wie Fittig[2]) gezeigt hat, entsteht bei der Reduktion von Aceton mittels Natrium das Pinakon



1) Chem. Centralblatt. 1892 (2) 367.

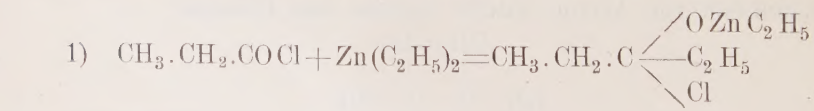
2) Ann. 110,25 und 114,54.

welches sich beim Kochen mit Säuren unter Wasserabspaltung umlagert in das sogenannte Pinakolin:

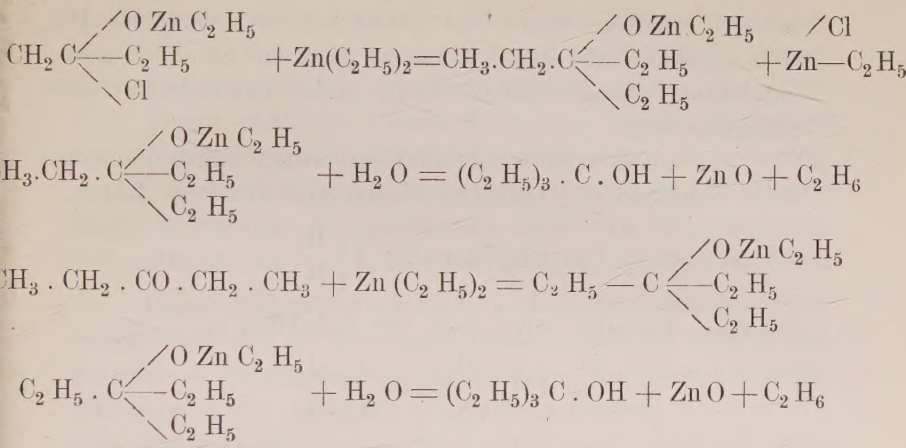


Mit Chromsäure oxydiert liefert dieses eine trimethylierte Essigsäure, die so zuerst von Friedel und Silva[1]) erhalten und Pivalinsäure genannt wurde. Dieselbe Säure stellte später Butlerow synthetisch dar und zwar aus dem tertiären Butyljodür, indem er dieses durch Quecksilbercyanid in Trimethylcarbylcyanid überführt, dass dann beim Verseifen mit alkoholischem Kali fast theoretische Mengen von Trimethylessigsäure liefert. Es ist dies die erste Essigsäure, in deren Methyl alle drei Wasserstoffatome durch die gleichen Alkyle ersetzt sind. Später wurden dann, meist durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Säurechlorid und Oxydation der entstehenden Alkohole neben anderen mono- und disubstituierten Essigsäuren noch zwei trisubstituierte, nämlich Dimethyläthylessigsäure und Diäthylmethylessigsäure[2]) erhalten.

Um zur Triäthylessigsäure zu gelangen, lag es nahe, analog dem Verfahren Butlerow's aus Propionylchlorid und Zinkäthyl oder aus Diäthylketon und Zinkäthyl das Triäthylcarbinol darzustellen und dieses in das Nitril der Triäthylessigsäure überzuführen. Die beiden Synthesen des Triäthylcarbinols sind versucht worden, und zwar die erste von Nahapetian[3]), die andere von Barataeff und Saytzew[4]). In beiden Fällen soll Triäthylcarbinol erhalten worden sein nach der Gleichung:



1) Ber. 6, 146 und 826.
2) Beilst. I, 433 und 436.
3) Ann. 162, 44 und Z. 1871, 274.
4) J. pr. [2] 34, 463.



Es scheint jedoch, dass die Reaktion in beiden Fällen sehr unrein verläuft, und dürften die Ausbeuten an wirklich reinem tertiärem Alkohol nur sehr gering gewesen sein; wenigstens sind die Angaben darüber nur ganz spärlich. Ich sah deshalb von obiger Synthese vollständig ab und versuchte zunächst durch Reduktion des diäthylierten Acetessigesters zum Ziele zu kommen. Derselbe geht nämlich nach Versuchen von Schnapp[1]) durch Reduktion mittels Natriumamalgam in diäthyl-$\beta$-oxybuttersaures Natrium über. Das Hydroxyl der Diäthyl-$\beta$-oxybuttersäure lässt sich jedoch nicht ohne weiteres durch Chlor ersetzen, sondern man erhält aus der Säure mit Phosphorpentachlorid das Chlorid der Diäthylessigsäure neben anderen Spaltungsprodukten[2]). Ich arbeitete deshalb mit dem voraussichtlich beständigeren Ester. Die Reduktion des Diäthylacetessigesters mit Natriumamalgam wurde, um die Verseifung zu vermeiden, unter Einleiten von Kohlensäure und Eiskühlung vorgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Phosphorpentachlorid und dann nochmals und unter denselben Bedingungen wie vorher mit Natriumamalgam behandelt, um das Hydrocyl des $\beta$ oxybuttersäureesters durch Wasserstoff zu substituieren, Die durch Verseifen mit alkoholischem Kali

1) Ann. 201, 65.
2) Beilst. I, 576.

hieraus erhaltene Säure war jedoch nichts anderes als Diäthylessigsäure, und damit erwiesen, dass der Ester der $\beta$-oxybuttersäure ebenso, wie die Säure selbst durch Pentachlorid gespalten wird.

Zu einem weiteren Reduktionsversuch wurde dann das durch Spaltung des Diäthylacetessigesters erhaltene Keton

$$CH_3 . CO . CH \begin{cases} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{cases}$$

benutzt. Dasselbe sollte nach der Reduktion zu

$$CH_3 . \overset{\overset{H}{|}}{C}(OH) — CH \begin{cases} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{cases}$$

ebenfalls chloriert werden, wobei eine Spaltung weniger wahrscheinlich war. Das chlorhaltige Produkt

$$CH_3 — \overset{\overset{H}{|}}{C}(Cl) — CH \begin{cases} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{cases}$$

musste durch abermalige Reduktion in Triäthylmethan übergehen, aus dem man die Triäthylessigsäure leicht erhalten zu können voraussetzen durfte. Die Ausführung auch dieser Synthese kam jedoch nicht über die Vorarbeiten hinaus, sondern scheiterte gleich an der Reduktion des Ketons. Trotz der Anwendung eines grossen Überschusses von Amalgam und mehrtägiger Einwirkung desselben blieb das Keton fast völlig unverändert. Sekundärer Alkohol wurde überhaupt nicht, sondern nur geringe Mengen einer pinakonartigen Verbindung erhalten.

Ich wandte mich nun der Elektrosynthese zu, die mir mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten schien. Das erste und zugleich typische Beispiel solcher Elektrosynthesen auf organischem Gebiete bildet die von Kolbe[1]) ausgeführte Elektrolyse fettsaurer Salze, so z. B. des essigsauren Kaliums, die das anfangs für Methyl gehaltene Dimethyl oder Aethan ergiebt. Würtz[2]) ging einen Schritt weiter, indem er die

1) Ann. 69, 279.
2) Jahresber. 1855, 575.

Mischungen zweier fettsauren Salze der Elektrolyse unterwarf und dadurch eine Vereinigung von verschiedenen Alkylen zu Kohlenwasserstoffen der Methan-Reihe erzielte. Im Jahre 1871 gelang es Moore[1]) durch Elektrolyse der Cyanessigsäure das Aethylendicyanid oder Bernsteinsäurenitril zu erhalten. Analog dieser Reaktion stellten später Brown und Walker[2]) durch Elektrolyse der estersauren Salze von Dicarbousäuren die neutralen Ester von kohlenstoffreicheren Dicarbonsäuren dar.

Ausser Kaliumäthylmalonat und Kaliumäthylsuccinat elektrolysierten sie die Estersalze höhermolekularer Säuren und erhielten so Bernsteinsäure-, Adipinsäure-, Korksäure-, Sebacinsäureester u. s. f. nach der allgemeinen Formel:

$$+\begin{cases} C_2H_5OOC.R''.COOK \\ C_2H_5OOC.R''.COOK \end{cases} = 2K + 2CO_2 + C_2H_5OOCR''.R''COOC_2H_5$$

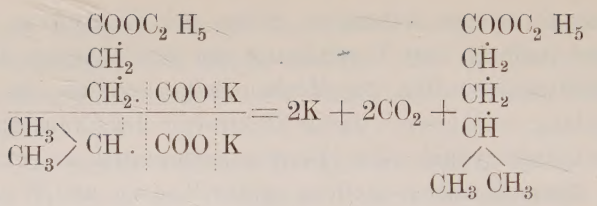
Hieran schliessen sich Versuche von Miller und Hofer[3]) über die Synthese einbasischer Säuren durch Elektrolyse der Mischungen von estersaurem und monokarbonsaurem Alkalisalz. So ergab die Elektrolyse eines Gemisches von Aethylkaliumsuccinat und essigsaurem Kalium normalen Buttersäureester, indem sich unter Kohlensäureabspaltung das Methyl des essigsauren Salzes anlagert an den Rest der Bernsteinsäure:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ C\dot{H}_2 \\ C\dot{H}_2.COOK \\ \hline CH_3.COOK \end{array} = 2K + 2CO_2 + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ C\dot{H}_2 \\ C\dot{H}_2 \\ \dot{C}H_3 \end{array}$$

Analog entsteht aus Kaliumäthylsuccinat und propionsaurem Kali der normale Valeriansäureester; aus Kaliumäthylsuccinat und Kaliumisobutyrat wurde Isobutylessigsäureester erhalten:

---

1) Ber. 4, 520.
2) Ann. 261, 107; 274, 41.
3) Ber. 28 (3) 2427.



Ebenso gelang die Synthese der verschiedenen alkylsubstituierten Bernsteinsäuren durch Elektrolyse der entsprechenden Malonate[1]). Aus dem Esterkaliumsalz der monomethylmalonsäure resultierte sym. Dimethylbernsteinsäure, aus dem der monoäthylmalonsäure sym. Diäthylbernsteinsäure, aus dimethylmalonsaurem Kalium wurde Tetramethylbernsteinsäure und davon abweichend aus dem Estersalz der Diäthylmalonsäure eine Bernsteinsäure erhalten die $C_2H_4$ weniger enthielt als die tetraäthylierte Säure[2]). Mit Ausnahme des letzten Falles waren also jedesmal zwei Reste der elektrolytisch gespaltenen Körper direkt zusammengetreten unter Abspaltung von Kohlensäure.

Analog zu diesen Elektrolysen war zu erwarten, dass aus dem Estersalz der Diäthylmalonsäure und propionsaurem Salz durch Elektrolyse der Aethylester der Triäthylessigsäure entstehen würde. Ich versuchte deshalb zunächst das Estersalz der Diäthylmalonsäure darzustellen durch Einwirkung der berechneten Menge Kali auf den Diäthylester derselben, erhielt aber bei allen Versuchen hauptsächlich diäthylmalonsaures Kalium und nur geringe Mengen des Estersalzes, die zur Elektrolyse nicht ausreichend waren. Statt des Estersalzes der Diäthylmalonsäure wandte ich deshalb das Kaliumsalz der bisher noch unbekannten Diäthylcyanessigsäure an, die ich durch Aethylieren des Cyanessigesters und Verseifen des letzteren erhielt. Durch Elektrolyse der Mischung dieses Salzes mit propionsaurem Salz hätte das Nitril der Triäthylessigsäure entstehen sollen nach der Formel:

---

1) Ann. 274, 41.
2) Ber. 26, R. 369.

$$\frac{(C_2H_5)_2=\overset{CN}{\overset{|}{C}}-COOK}{C_2H_5-COOK}=2K+2CO_2+(C_2H_5)_3C-CN$$

In Wirklichkeit lieferte das Reaktionsprodukt aber bei der Verseifung mit conc. Salzsäure im geschlossenen Rohr eine Säure, deren Analyse die für Tetraäthylbernsteinsäure berechneten Werte ergab. Es waren also in diesem Falle nicht die verschiedenen Reste der beiden angewandten Salze zusammengetreten, sondern zwei Reste des nämlichen Salzes, was seinen Grund in der verschiedenen Grösse der beiden zu vereinigenden Reste haben mag.

Ein weiterer Versuch, einen Körper mit triäthyliertem Kohlenstoffatom darzustellen, gründete sich auf die Beobachtungen Linnemans[1]) über die Umwandlung der Aminbasen durch salpetrige Säure. Es ist bekanntlich eine allgemeine Reaktion der primären Amine, durch Behandlung mit salpetriger Säure unter Stickstoffentwicklung in Alkohol überzugehen. Bei den höheren Alkylaminen findet hierbei jedoch häufig Umlagerung statt, indem statt primärer Alkohole sekundäre, aus sekundären tertiäre entstehen[2]). Aus sekundärem Butylamin erhielt z. B. Linnemann das Hydroxyd des tertiären Butyls, das Trimethylcarbinol. Es schien deshalb nicht unmöglich, durch eine ähnliche Umlagerung das Triäthylcarbinol aus dem Amin des unsymmetrisch diäthylierten Isopropyls zu erhalten. Dieses Amin von der Formel:

$$(C_2H_5)_2CH.\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

erhielt ich durch Reduktion des entsprechenden Oxims und Hydrazons nach Angaben von Tafel[3]) und H. Goldschmidt und Kissen[4]). Von dem durch Spaltung des Diäthylacetessig-

1) Ann. 162, 24 und 34.
2) Ber. 16, 744.
3) Ber. 19, 1924.
4) Ber. 20, 486.

esters mit Baryt erhaltenen Diäthylaceton stellte ich Oxim und Hydrazon dar, die beide durch Reduktion mit Essigsäure und Zink in die Aminbase übergingen:

I) $(C_2H_5)_2CH-CO-CH_3 + NH_2OH = (C_2H_5)_2CH-C(=NOH)-CH_3 + H_2O$

$(C_2H_5)_2CH-C(=N\text{-}OH)-CH_3 + 4H = (C_2H_5)_2CH-CH(NH_2)-CH_3 + H_2O$

II) $(C_2H_5)_2CH-CO-CH_3 + NH_2NHC_6H_5 = (C_2H_5)_2CH-C(=N-NHC_6H_5)-CH_3 + H_2O$

$(C_2H_5)_2CH-C(=N-NHC_6H_5)-CH_3 + 4H = (C_2H_5)_2CH-CH(NH_2)-CH_3 + C_6H_5NH_2$

Linnemann stellte den Satz auf: „Bei der Zersetzung der salpetrigsauren Monaminbasen entsteht, solange die Natur der Base die Neubildung einer Methylgruppe zulässt, stets ein Derivat, welches einmal die Methylgruppe mehr enthält, als die ursprüngliche Aminbase.“ Auf Grund dieses Satzes konnte die von mir dargestellte Base leicht in das Triäthylcarbinol übergehen nach der Formel:

$(C_2H_5)_2CH-CH(NH_2)-CH_3 + NO_2H = (C_2H_5)_2CH-C(H)(OH)-CH_3$

$\Downarrow$

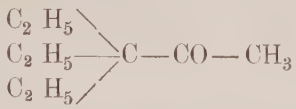
$(C_2H_5)_3C-OH = (C_2H_5)_2C(OH)-CH_2CH_3$

indem der zunächst entstehende sekundäre Alkohol sich umlagert in den tertiären. Ich behandelte deshalb die wässrige Lösung meines salzsauren Amins mit salpetrigsaurem Silber nach Linnemann[1]). Trotz wiederholter Versuche erhielt ich

1) Ann 162, 34.

aber nur so geringe Mengen eines Körpers, der allergings den für tertiären Alkohol charakteristischen Geruch hatte, dass an eine Reinigung desselben zwecks Analyse nicht zu denken war.

Ich wandte mich nun wieder dem Diäthylaceton zu, dessen Reduktion mit Natriumamalgam ohne Erfolg geblieben war und versuchte durch direkte Einführung von Aethyl zu dem einseitig triäthylierten Aceton



zu kommen. Durch Alkylierung von Aceton mittels Jodalkyl und Aetzkali gelang es Nef[1]) nach und nach 5 Wasserstoffatome des Acetons durch Methyl zu substituieren. Er erhielt mono-di- . . . bis Pentamethylaceton. Hiernach durfte man erwarten, dass sich aus Diäthylaceton mit Kali und Jodäthyl ein triäthyliertes Aceton bilden würde. Das Diäthylaceton wurde mit Kali und Jodäthyl im geschlossenen Rohr erhitzt und so ein höher molekularer Körper von der empirischen Zusammensetzung des Triäthylacetons erhalten. Es handelte sich nun darum, festzustellen, welches Wasserstoffatom, ob das eine tertiäre des Methins oder eines des bis dahin noch unveränderten Methyls durch Aethyl substituiert worden war. Aufschluss hierüber musste die Oxydation geben, die zwar in der Regel[2]) in zwei Richtungen verläuft und deshalb öfters zu Trugschlüssen Veranlassung giebt. Im vorliegenden Falle beweist der Verlauf der Oxydation, dass das dritte Aethyl nicht das tertiäre Wasserstoffatom substituiert, sondern in das Methyl des Acetons eingetreten ist. Denn das Oxydationsprodukt enthielt keine Triäthylessigsäure, sondern erwies sich lediglich als ein Gemisch von Diäthylessigsäure, Buttersäure und Propionsäure. Die beiden ersten entstanden durch die in zwei Richtungen verlaufende Oxydation nach der Gleichung:

1) Ann 310, 316.
2) Vergl. Wagner, J. p. 44, 257 und ff.

I) $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-CO-CH_2(C_2H_5) \Longrightarrow \begin{cases} \text{a) } C_2H_5\!>\!CH-COOH \\ \text{b) } (C_2H_5)CH_2-COOH \end{cases}$

indem bei der Spaltung das Carbonyl das eine Mal bei dem einen, das andre Mal bei dem andern Rest bleibt, während die Propionsäure als das weitere Oxydationsprodukt des primär bei der Oxydation entstehenden Diäthylketons anzusehen ist.

Nachdem also auch dieser Versuch, einen Körper mit triäthyliertem Kohlenstoffatom zu erhalten, gescheitert war, begnügte ich mich mit der Darstellung verschiedener bisher noch unbekannter Derivate des aus Diäthylacetessigester erhaltenen Diäthylacetons, sowie das durch Aethylierung des letzteren entstehenden Triäthylacetons.

## Experimenteller Teil.

### Diäthylcyanessigsäureäthylester, aus Cyanessigester und Jodäthyl.

$$CN-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}-COOC_2H_5$$
$$\underset{|}{C_2H_5}$$

Zur gleichzeitigen Einführung beider Aethyle werden in einem geräumigen Kolben (4—5 l Inhalt) 23 g Natrium in 350 ccm absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung giebt man 55 g Cyanessigsäureäthylester vom Sdp. 207° und unter Umschwenken und gleichzeitigem Abkühlen mit kaltem Wasser 150 g Jodäthyl. Es scheidet sich hierbei meistens die Natrium-Verbindung des Cyanessigesters als weisser Niederschlag ab, oder aber die ganze Flüssigkeit wird nur milchig getrübt. Die Mischung erwärmt sich stark, und auf Zusatz des Jodäthyls tritt sehr bald lebhafte Reaktion ein, die bei

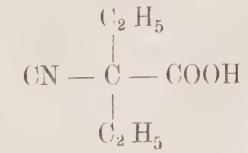
nicht genügender Kühlung zum Ueberschäumen Veranlassung geben kann. Nach Beendigung der Hauptreaktion erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Dann wird der Alkohol im Wasserbade grösstenteils verdampft und nach dem Abkühlen des Kolbeninhalts der Ester mit kaltem Wasser ausgefällt. Die auf dem Wasser schwimmende Oelschicht wird abgehoben und die wässrige Flüssigkeit ausgeäthert; das Oel und der ätherische Auszug werden zusammengemischt und über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers wird der Rückstand der Destillation unterworfen. Mit Ausnahme eines kleinen Vorlaufs von unverändertem Cyanessigester ging die gesammte Flüssigkeit zwischen 210° und 215° über. Bei der wiederholten Destillation war der Sdp. konstant bei 214° (752 mm Bar.) Aus 55 g des angewandten Esters wurden 50 g, gleich 60% der Theorie, des Diäthylcyanessigsäureäthylesters erhalten. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab die für die empirische Formel $C_9H_{15}O_2N$ berechneten Werte:

1) 0,3292 g Substanz ergaben: 0,2684 g $H_2O$
„ „ „ 0,7655 g $CO_2$
2) 0,2763 g Substanz ergaben: 0,2308 g $H_2O$
„ „ „ 0,6514 g $CO_2$

| | | |
|---|---|---|
| Berechnet für: $C_9H_{15}O_2N$: | $C = 63{,}9\,\%$; | $H = 8{,}9\,\%$. |
| Gefunden: | I $C = 63{,}6\,\%$; | $H = 9{,}05\,\%$ |
| | II $C = 64{,}2$ „ | $H = 9{,}20$ „ . |

Der Diäthylcyanessigester ist ein dem Cyanessigester ähnlich riechendes, leicht bewegliches Oel, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischbar. Durch Verseifen mit Kali entsteht daraus die dem Ester entsprechende Säure, die

Diäthylcyanessigsäure.



20 g Diäthylcyanessigester werden in 40 ccm Weingeist gelöst und auf dem Wasserbade bis fast zum Sieden erwärmt. Dann lässt man aus einem Tropftrichter eine Lösung von 6,6 g Kali in 50 ccm Alkohol langsam und unter stetem Umrühren zufliessen. Nachdem alles Kali zugegeben, erhält man noch ca. 10 Minuten im gelinden Sieden, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Hierauf wird der Kolbeninhalt in eine Porzellanschale gegossen und der Alkohol verdampft. Es hinterbleibt das Kalium-Salz der Diäthylcyanessigsäure in langen, seidenglänzenden Nadeln. Die wässrige Lösung des Salzrückstandes wird durch Ausäthern von unverändertem Ester befreit, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und so die freie Säure als ein auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmendes Oel abgeschieden. Da dieses in Wasser etwas löslich ist, muss die wässrige Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert werden. Die Säure ist nicht unzersetzt destillierbar und konnte deshalb durch Destillation nicht gereinigt werden. Zur Analyse wurde das Silbersalz verwendet, welches sehr schön krystallisiert erhalten werden kann.

### Salze der Diäthylcyanessigsäure.

a) Das Silbersalz: $CN . C(C_2 H_5)_2 . COO Ag$.

Versetzt man die mit Ammoniak genau neutralisierte Säure mit einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat, so scheidet sich sofort ein weisser, flockiger Niederschlag aus. Derselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten der Lösung in prachtvollen, mitunter 5 bis 6 cm langen seidenglänzenden Nadeln, die einmal gut getrocknet sich nur schwer wieder mit Wasser benetzen lassen. Die Analyse der Krystalle ergab folgende Zahlen:

1) 0,2201 g Silbersalz gaben beim Glühen: 0,0943 g Ag.
2) 0,3264 „ „ „ „ „ 0,1396 „ „

| Berechnet für $C_7 H_{10} O_2 N Ag$; | Gefunden; |
|---|---|
| $Ag = 43,14\%$ | 1) 42,84% Ag.; 2) 42,80% Ag. |

b) Das Calcium-Salz = $CN . C(C_2 H_5)_2 . COO$ ca (ca = $^1/_2$ Ca).

Konzentrierte Chlorcalcium-Lösung fällt aus der neutralen Lösung der Säure in Ammoniak einen weissen, pulverigen Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst und beim Erkalten in langen, derben Prismen auskrystallisiert, die an der Luft verwittern. Nach den aus der Analyse erhaltenen Zahlen krystallisiert das Salz mit 3 Mol. $H_2O$.

1. 0,6336 g Ca Salz verloren bei 2-stündigem Erhitzen auf 120° 0,0884 g Wasser.
2. 0,2639 g gaben 0,1154 g $CaSO_4$ entsprechend 0,0339 g Ca
3. 0,2431 „ „ 0,1033 „ „ „ „ 0,0304 „ „

Berechnet für $(C_7 H_{10} O_2 N)_2 Ca + 3H_2O$; Gefunden:
$H_2O$ = 14,44 %. $H_2O$ = 13,95 %.

Berechnet für $H_2O$ freies Salz; Gefunden:
Ca = 12,51 %. 1) 12,49 % Ca; 1) 12,50 % Ca.

Aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure fällt ferner:

c) konzentrierte Chlorbarium-Lösung einen feinkrystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht löst und beim Erkalten der Lösung in langen platten Nädelchen auskrystallisiert;

d) konzentrierte Bleiacetat-Lösung einen in warmem Wasser sehr leicht löslichen krystallinischen Niederschlag, der sich in der Kälte in feinen Nadeln ausscheidet;

e) konzentrierte Kupfersalz-Lösung einen körnigen grünen Niederschlag, der in Wasser schwerer löslich ist und beim Abkühlen der heissen Lösung in kleinen undeutlichen Krystallen wieder herauskommt.

f) Konzentrierte Chlorzink-Lösung bewirkt keine Fällung; doch scheiden sich beim Stehenlassen kleine, zu sternförmigen Komplexen zusammengelagerte, federförmige Krystalle ab.

Mangansulfat-Lösung erzeugt keine Fällung; auch beim Stehenlassen der Lösung scheiden sich keine Krystalle ab. Ebenso verhält sich Nickelsulfat.

### Elektrolyse von cyanessigsaurem Kali mit propionsaurem Kali.

Hierzu wurde ein dem von Miller und Hofer[1]) beschriebenen ähnlicher Apparat verwendet. Als Scheidewand der Elektrodenflüssigkeiten diente Pergamentpapier; die Kathode bestand aus einer durchlochten Silberplatte, während die Anode ein spiralförmig gewundener dünner Platindraht bildete.

Anodenflüssigkeit: 20 g cyanessigsaures Kalium in 30 ccm Wasser gelöst; dazu 30 ccm Kaliumpropionat-Lösung.

Kathodenflüssigkeit: konzentrierte Kaliumcarbonat-Lösung; während der Elektrolyse wurde Kohlensäure eingeleitet.

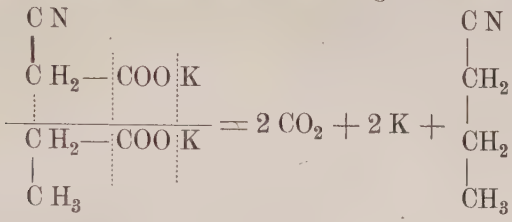
Stromstärke: 1,5—2 Amp.
Stromdichte: 3 Amp.
Spannung: 15—16 Volt.

Während der Elektrolyse schäumt die Flüssigkeit an der Anode sehr leicht auf und muss dann durch Zusatz von wenig Kaliumcarbonat-Lösung wieder alkalisch gemacht werden. Das Schäumen tritt nicht ein, wenn die Stromstärke nicht über 2 Amp. steigt und die Flüssigkeit immer alkalisch gehalten wird mittels Kaliumcarbonat.

Schon nach kurzer Zeit schied sich über der Anodenflüssigkeit ein gelbliches Öl ab, dessen Menge sich nach Verlauf von 24 Stunden nicht weiter vermehrte. Der Strom wurde deshalb unterbrochen und das Öl von der übrigen Flüssigkeit getrennt durch Ausäthern. Nach dem Trocknen des ätherischen Auszuges und dem Verdampfen des Äthers hinterblieben ca. 4 g eines gelben Öles, das der Hauptmenge

1) B. 27, 465.

nach bei 119° destillierte und demnach das zu erwartende Butyronitril sein musste, das sich nach folgender Formel bildete:



Verseifung des Butyronitrils.

Das oben erhaltene Öl wurde mit rauchender Salzsäure 4 Stunden lang im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Das obenauf schwimmende dunkel gefärbte Öl wurde ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Äthers mit Soda übersättigt. Dabei löste sich die gesamte Menge auf bis auf einen minimalen Rückstand von unverändertem Nitril, der mit Äther entfernt wurde. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde aus der wässrigen Lösung die Säure wieder als Öl abgeschieden, dieses in Ammoniak gelöst und die neutrale Lösung mit Silbernitrat versetzt. Der hierdurch entstehende weisse Niederschlag wurde getrocknet und analysiert. Die gefundenen Zahlen stimmten für die Formel des buttersauren Silbers; ausserdem zeigte die freie Säure den für Buttersäure charakteristischen schweissartigen Geruch.

1. 0,2042 g Silbersalz gaben beim Glühen: 0,1122 g Ag
2. 0,1552 „ „ „ „ „ 0,0860 „ „

Berechnet für $C_4 H_7 O_2 Ag$; Gefunden:
Ag = 55,3%; 1) Ag = 54,97%; 2) Ag = 55,41%.

Elektrolyse einer Mischung von Diaethylcyanessigsauren Kalium mit propionsaurem Kalium.

Dieselbe wurde analog der des cyanessigsauren Kaliums mit propionsaurem Kalium ausgeführt. Anodenflüssigkeit: 50 g diaethylcyanessigsaures Kali mit 90 ccm Kaliumpropionat-Lösung (0,6 g im ccm). Dazu 10 ccm Kaliumcarbonat-Lösung

(konzentriert) Kathodenflüssigkeit: konzentrierte Kaliumcarbonat-Lösung.

Stromstärke: 2 Amp.
Stromdichte: 3 Amp.
Spannung: 15 Volt.

Innerhalb 36 Stunden waren ca 16 g ölige Substanz abgeschieden, die zwischen 210—225° destillierte. Das Destillat wurde mit konzentrierter Salzsäure 18 Stunden lang im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Es waren während dieser Zeit durch die Verseifung des Nitrils 3,3 g Chlorammonium gebildet, das sich krystallinisch ausgeschieden hatte. Das Verseifungsprodukt wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand mit Soda übersättigt. Aus der Sodalösung schied sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die freie Säure als Öl ab, das nach dem Trocknen zwischen 195 und 210° destillierte. Zur Analyse wurde das Silbersalz verwendet, welches aus der mit Ammoniak neutralisierten Säure durch salpetersaures Silber als weisser Niederschlag gefällt wird.

1. 0,1460g Silbersalz hinterliess. beim Glühen: 0,0708g Ag
2. 0,3410„ „ „ „ „ 0,1667„ „

Berechnet für $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$; Gefunden:
Ag = 48,65%; 1) 48,49% Ag; 2) 48,88% Ag.

Die Analyse zeigt also, dass bei der Elektrolyse nicht das Nitril der Triaethylessigsäure

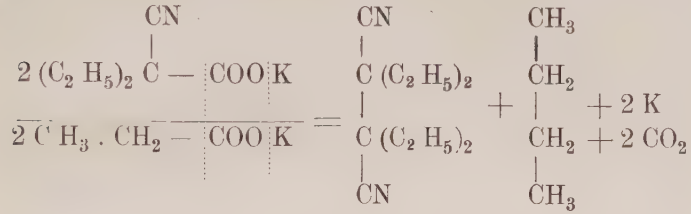
$$(C_2H_5)_3 . C . CN$$

sondern das der Tetraaethylbernsteinsäure gebildet wurde

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C(C_2H_5)_2 \\ | \\ C(C_2H_5)_2 \\ | \\ CN \end{array}$$

Es lagern sich demnach in diesem Falle nicht die verschiedenen, sondern die gleichen Reste der beiden Kompo-

nenten aneinander, indem aus der Mischung von diaethylcyanessigsaurem und propionsaurem Kali das Nitril der Tetraaethylbernsteinsäure und gasförmiges Butan gebildet wird:



as. Diaethylaceton aus Diaethylacetessigester.

Das as. Diaethylaceton wird nach den Angaben von Frankland und Duppa[1]) leicht aus dem Diaethylacetessigester durch Verseifen mit Barytwasser erhalten. Um den Ester zu spalten, muss man denselben längere Zeit mit überschüssigem Baryt kochen und zwar so lange, als eine Probe des aufschwimmenden Öles mit Baryt gekocht noch einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt fallen lässt. Trotz wiederholter Versuche, erhielt ich nun anfangs nur sehr geringe Ausbeuten an Keton, was, wie sich später zeigte, seinen Grund darin hatte, dass der in der Reaktion entstehende kohlensaure Baryt eine grosse Menge des Ketons mechanisch festhält, obwohl derselbe abgepresst und wiederholt mit Äther extrahiert wurde. Bei den folgenden Versuchen verfuhr ich deshalb anders.

100 g Diaethylacetessigester werden zu einer Lösung von 150 g Bariumhydrat in 4 Liter Wasser hinzugegeben und diese Mischung in einem eisernen Topf mit aufschraubbarem Deckel, in dessen Mitte sich ein Ansatz für den Kühler befand, 24 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wird am absteigenden Kühler so lange destilliert, als noch Öltropfen übergehen; die Ölschicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Flüssigkeit, die ausser

1) Anm. 138, 212.

Alkohol noch etwas Keton gelöst enthält, wieder in den Topf zurückgegeben. Das Öl wird über geglühter Pottasche getrocknet und destilliert. Im Vorlauf (bis 135°) geht der Alkohol über, der eine nicht unbedeutende Menge Keton mitreisst und deshalb öfters mit Kochsalzlösung und Wasser gewaschen werden muss. Die Fraktion von 135—140° enthält fast reines Keton, das nach dem Rektifizieren mit Aufsatz bei 138° siedet. Alles über 140° Siedende wird wieder in den Topf zurückgegeben und mit neuen Mengen Ester und Baryt abermals gekocht. Es wurden auf diese Weise aus 100 g Ester ca 40 g Keton erhalten, was einer Ausbeute von 66 % der Theorie entspricht. Das Keton ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von an Kampfer erinnerndem Geruch. Mit Alkohol und Äther ist das Diaethylaceton in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser ist es nur wenig löslich.

Analyse des Diaethylacetons (Sdp. 138°)

1. 0,2354 g Substanz lieferten: $CO_2 = 0{,}6354$ g
   $H_2O = 0{,}2616$ „
2. 0,3102 „ „ „ $CO_2 = 0{,}8370$ „
   $H_2O = 0{,}3442$ „

| Berechnet für $C_7H_{14}O$ | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C = 73{,}68$ %; $H = 12{,}28$ %; | 1) $C = 73{,}62$ %; | 2) 73,50 %; |
| | $H = 12{,}35$ „ | 12,33 „ |

Eine Bisulfit-Verbindung des Diaethylacetons konnte nicht erhalten werden.

Oxim des as. Diaethylacetons.

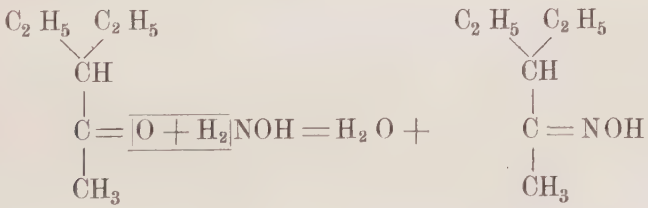
5 g des Ketons wurden in 20 ccm Weingeist gelöst und hierzu eine Lösung von 9 g salzsaurem Hydroxylamin in 20 ccm Wasser und eine solche von 23 g Ätzkali in 23 ccm Wasser hinzugefügt. Sollten sich die Flüssigkeiten noch nicht vollständig mischen, so gibt man noch Weingeist bis zur klaren Lösung zu. Diese Mischung lässt man auf schwach erwärmtem Wasserbade 48 Stunden lang stehen. Dann wird der Alkohol verdampft und auf Zusatz von kaltem Wasser die erkaltete Flüssigkeit ausgeäthert. Die ätherische Lösung

wird über entwässertem Glaubersalz getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt ein farbloses Öl vom Sdp. 189°—190°, das an der Luft unter Gelbfärbung sich langsam zersetzt. Schneller erhält man dieses Oxim, wenn man die Mischung von Keton, Hydroxylamin und Ätzkali ca 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kocht. Bei längerem Erhitzen tritt jedoch leicht eine geringe Zersetzung ein, die sich durch das Auftreten von Ammoniakgeruch zu erkennen giebt. Die Analyse des Oxims lieferte die folgenden Zahlen:

1. 0,2241 g Substanz gaben: $CO_2 = 0{,}5321$ g
   $H_2O = 0{,}2330$ „
2. 0,2523 „ „ „ $CO_2 = 0{,}6063$ „
   $H_2O = 0{,}2523$ „
3. 0,1922 g Substanz gaben 18,25 ccm feuchten Stickstoff von 7,3° Temp., bei 748 mm Bar.
4. 0,2410 g Substanz gaben 23,00 ccm feuchten Stickstoff von 8° Temp., bei 749 mm Bar.

| Berechnet für $C_7H_{15}NO$; | Gefunden: | |
|---|---|---|
| C = 65,11 %; | 1) C = 64,71 %; | 2) C = 65,53 %. |
| H = 11,63 „ | H = 11,55 „ | H = 11,58 „ |
| N = 10,83 „ | 3) N = 11,23 „ | 4) N = 11,30 „ |

Es ergiebt sich hieraus die Formel eines normalen Ketoxims:



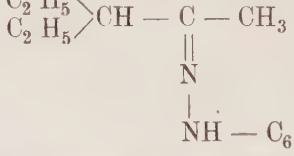
Phenylhydrazon des as. Diaethylacetons.

Dasselbe wird erhalten, wenn man 10 g Keton mit 10 g reinem frisch destilliertem Phenylhydrazin vermischt und diese Mischung längere Zeit stehen lässt. Nach 24 Stunden

ist die Umsetzung vollendet; das ausgeschiedene Reaktionswasser sammelt sich am Boden des Gefässes. Zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins wird die Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure gut durchgeschüttelt und wiederholt mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagiert. Dann wird ausgeäthert, die ätherische Flüssigkeit mittels Pottasche getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterbleibt ein braun gefärbtes Öl, das sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zersetzt und deshalb im Vakuum destilliert werden muss. Unter einem Druck von 21 mm ging der Hauptlauf konstant bei 175—176° über als ein strohgelbes, dickflüssiges Öl, das sich an der Luft schnell rotgelb bis braun färbt.

Durch zweistündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 5 g Diaethylaceton mit 10 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade wurde das gleiche Hydrazon erhalten; es tritt jedoch dabei leicht Zersetzung ein.

Die Analyse des Diaethylacetonphenylhydrazon entsprach der Formel: $C_{13}H_{20}N_2$ und dürfte demnach die Konstitution dieses Körpers folgende sein:



1. 0,2588 g Substanz lieferten: $CO_2 = 0{,}7219$ g
   $H_2O = 0{,}2295$ „
2. 0,2119 „ „ „ $CO_2 = 0{,}5926$ „
   $H_2O = 0{,}1985$ „

| Berechnet für $C_{13}H_{20}N_2$; | Gefunden: | |
|---|---|---|
| C = 76,42 % | 1) C = 76,08 %; | 2) 76,22 %. |
| H = 9,80 „ | H = 9,85 „ | 10,02 „ |

3. 0,475 g Substanz lieferten 51,6 ccm feuchten Stickstoff von 7,7° C Temp., bei 762 mm Bar.
4. 0,2137 g Substanz lieferten 24,65 ccm feuchten Stickstoff von 7,2° C Temp., bei 762 mm Bar.

Berechnet für $C_{13}H_{20}N_2$; Gefunden:
$N = 13{,}70\%$. 1) $N = 13{,}20\%$; 2) $N = 14{,}01\%$.

Die Differenz der beiden N-Bestimmungen mag in der raschen Zersetzung des Diaethylacetonphenylhydrazons an der Luft ihren Grund haben.

Semicarbazid-Verbindung des as. Diaethylacetons.

5 g salzsaures Semicarbazid werden in wenig Wasser gelöst und hierzu eine alkoholische Lösung von 6,1 g Natriumacetat und 5 g Diaethylaceton zugegeben. Die klare Lösung lässt man bei Zimmertemperatur so lange stehen, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser einen krystallinischen weissen Niederschlag giebt, was nach ca 36 Stunden der Fall ist. Man fällt dann aus der gesamten Lösung durch Zusatz von kaltem Wasser Semicarbazon aus, das sich mitunter als ein dickes Öl abscheidet. Dieses bringt man durch Reiben mit einem Glasstab rasch zum Erstarren. Die Fällung ist anfangs immer etwas milchig; nach kurzer Zeit setzt sich jedoch der Niederschlag in flimmernden rhombischen Blättchen ab. Derselbe wird abgesaugt und aus wenig verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Der Körper scheidet sich beim Erkalten der weingeistigen Lösung dann in feinen Nädelchen ab und hat den Schmelzpunkt 96°.

Analyse:

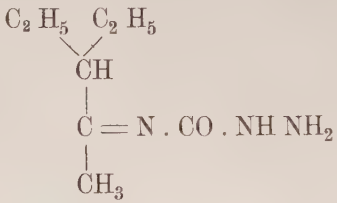
1. 0,1012 g Substanz gaben 21,4 ccm feuchten Stickstoff von 6,6° C Temp., bei 745 mm Bar.
2. 0,1442 g Substanz gaben 30,3 ccm feuchten Stickstoff von 8,0° Temp. und 742 mm Bar.

Berechnet für $C_8H_{17}N_3O$; Gefunden:
$N = 24{,}5\%$. 1) $N = 25{,}00\%$; 2) $24{,}8\%$.

3. 0,1741 g Substanz gaben: $CO_2 = 0{,}3592$ g
$H_2O = 0{,}1472$ „
4. 0,2013 „ „ „ $CO_2 = 0{,}4126$ „
$H_2O = 0{,}1848$ „

Berechnet für $C_8 H_{17} N_3 O$; Gefunden:
$C = 56{,}1\,\%$; 1) $C = 56{,}26\,\%$; 2) $C = 55{,}9\,\%$.
$H = 10{,}00\,\%$; $H = 10{,}30\,\%$ $H = 10{,}20\,\%$.

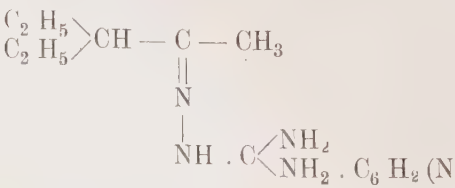
Das Diaethylacetonsemicarbazon hat demnach die Formel:



Das pikrinsaure Amidoguanidinderivat des as. Diaethylacetons.

In einem kleinen Kolben werden 6,2 g Amidoguanidinnitrat in ca 10 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung 5 g Keton mit so viel Weingeist zugegeben, dass die Mischung vollständig klar ist. Diese Lösung wird 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, die erkaltete Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird die zurückbleibende Base in heissem Wasser suspendiert und wässrige Pikrinsäurelösung zugesetzt, so lange noch eine Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet die Flüssigkeit einen in feinen Fäserchen krystallisierenden Niederschlag ab. Aus der heissen, wässrigen Lösung desselben scheidet sich das pikrinsaure Salz des Amidoguanidinderivates beim Erkalten aus in äusserst dünnen, zu Büscheln vereinigten gelben Krystallnädelchen und schmilzt dann bei 152°.

Der Körper entspricht der Formel:



Analyse:

1. 0,1390 g Substanz lieferten 29,0 ccm feuchten Stickstoff von 8,2° C Temp. und 742 mm Bar.
2. 0,1240 g Substanz lieferten 26,1 ccm feuchten Stickstoff von 8,6° C Temp., bei 744 mm Bar.

Berechnet für $C_{14} H_{22} N_7 O_7$; Gefunden:
N = 24,5 %; 1) N = 24,60 %; 2) N = 24,82 %.

### Reduction des Diaethylacetonoxim mittels Natriumamalgam.

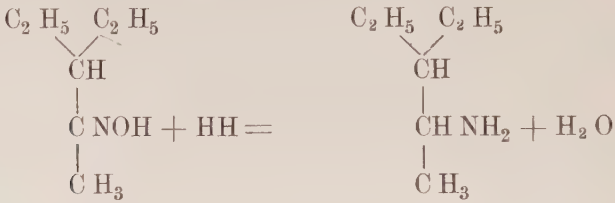
Dieselbe wurde nach Angaben von Goldschmidt[1]) in essigsaurer Lösung ausgeführt. 12 g Oxim wurden in 120 ccm Weingeist gelöst und mit 50 ccm Eisessig versetzt. Hierzu wurden unter Eiskühlung nach und nach 300 g 4 %iges Natriumamalgam zugegeben. Schliesslich wurde noch auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis das Amalgam seine Wirkung verloren hatte. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther extrahiert, der dann beim Verdunsten 8 g unverändertes Oxim hinterliess. Die wässrige Lösung wurde mit überschüssigem Ätznatron versetzt und destilliert, bis die übergehende Flüssigkeit keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Das Destillat wird dann mit gasförmiger Salzsäure übersättigt und zur Trockne gedampft, wobei ein krystallinischer Rückstand bleibt, der an der Luft sehr rasch zerfliesst. Die Ausbeute betrug 1,1 g salzsaure Base.

### Reduction mit Zink- und Essigsäure.

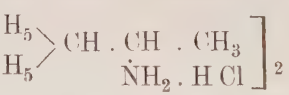
Hierzu wurden 8 g Oxim in 40 ccm Eisessig gelöst, im Wasserbade auf 50° erwärmt und in kleinen Portionen 35 g Zinkstaub innerhalb 2 Stunden zugesetzt. Nachdem die Temperatur in weiteren 2 Stunden bis auf 80° allmählich gesteigert war, wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Abfiltrieren vom Zink zur Entfernung des überschüssigen Oxims die Flüssigkeit ausgeäthert. Darauf wird, wie oben

1) Ber. 20.

mit überschüssiger Natronlauge destilliert, solange noch alkalisch reagierende Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wurde diesmal mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 2 g salzsaures Amin als weisse Krystallmasse, die an der Luft leicht zerfliesst und zwecks Analyse in das Platindoppelsalz verwandelt wurde.



Das Platindoppelsalz des salzsauren Amins



wird erhalten, indem man zu der Auflösung des salzsauren Amins in wenig Wasser konzentrierte Platinchloridlösung in geringem Überschuss zugiebt. Das Salz fällt als goldgelber krystallinischer Niederschlag und krystallisiert aus Weingeist in kurzen platten Nädelchen, aus Wasser in Blättchen.

Analyse:

1. 0,2240 g Doppelsalz hinterliessen beim Glühen 0,0681 g Pt.
2. 0,2979 „ „ „ 0,0898 „ „

Berechnet für $C_{14}H_{36}N_2PtCl_6$; Gefunden:
Pt = 30,07 % 1) Pt = 30,40 % 2) Pt = 30,11 %.

3. 0,3210 g Salz lieferten: $CO_2$ = 0,3046 g, $H_2O$ = 0,1618 „
4. 0,2914 „ „ „ $CO_2$ = 0,2769 „, $H_2O$ = 0,1482 „

Berechnet für obige Formel; Gefunden:
C = 26,25 % 1) C = 25,87 %; H = 5,60 %
H = 5,31 „ 2) C = 25,91 „ H = 5,65 „

In derselben Weise, wie beim Oxim wurde auch die Reduktion des Hydrazons mittels Natrium-Amalgam vorgenommen, nur mit dem Unterschiede, dass hier das von dem unveränderten Hydrazon durch Ausäthern befreite Reduktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne gedampft wurde, wobei das in der Reaktion gebildete Anilin sich grösstenteils verflüchtigt [1]).

Wird nun der trockne Rückstand mit gepulvertem Ätzkali vorsichtig erhitzt, so geht nur das Diäthylisopropylamin über, während der Rest des Anilins im Rückstand bleibt. Das Destillat wurde in Salzsäure gelöst und eingedampft. Es hinterbleibt dann die Base als salzsaures Salz.

Zur Überführung des Amins in den tertiären Alkohol mittels salpetriger Säure

nach der Formel:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.\underset{NH_2}{CH}.CH_3 + NOOH = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{C}.CH_2CH_3 + N_2 + H_2O$$

wurden 13 g des bei der Reduktion erhaltenen salzsauren Amins in 50 ccm Wasser gelöst und mit 21 g frisch gefälltem und getrocknetem salpetrigsauren Silber im Fraktionskolben zersetzt.

Nachdem von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert war, wurde der gesamte Kolbeninhalt überdestilliert. Hierbei trat schon bei gelindem Erhitzen Zersetzung ein, und es gingen neben Wasser braun gefärbte Dämpfe über, die sich in der Vorlage teilweise zu dunkelbraunen Öltropfen verdichteten. Das Destillat wurde mit fester Pottasche gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterblieben einige Tropfen einer tief dunkel gefärbten Schmiere, die im Exsikkator nicht erstarrte.

1) Tafel, B. 19, 1924.

### Darstellung des triäthylierten Acetons aus Diäthylaceton und Jodäthyl.

Ein Gemisch von 35 g Diäthylaceton und 61 g Jodäthyl mit 55 g frisch geschmolzenem und gepulvertem Ätzkali wurde im Bombenrohr (Volhard's Einschmelzrohr) 36 Stunden lang auf 175—180° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich ein beträchtlicher Druck, durch das in der Nebenreaktion entstandene Aethylen veranlasst. Das Flüssige des Bombeninhalts wurde von dem Festen abgegossen, letzteres in Wasser gelöst und ausgeäthert; der ätherische Auszug wurde mit der abgegossenen Flüssigkeit vereinigt und beide über Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand destilliert, wobei etwa 10 ccm unter 140° übergingen und unverändertes Diäthylaceton waren. Das Höhersiedende war ein Gemisch von Di- und Triäthylaceton, und wurden daraus nach wiederholtem Fraktionieren mit einem sogenannten Linnemann'schen Aufsatz ca. 13 g einer zwischen 175 und 185° siedenden Flüssigkeit isoliert, neben unverändertem Diäthylaceton vom Sdp. 138°. Eine Analyse der innerhalb 10 Grad siedenden Fraktion ergab zwischen Diäthyl- und Triäthyl-Aceton liegende Werte:

0,1590 g Substanz lieferten: $CO_2 = 0{,}4381$ g; $H_2O = 0{,}1800$ g

| Berechnet f. $C_7H_{14}O$ | Gefunden: | Berechnet f. $C_9H_{18}O$ |
|---|---|---|
| C = 73,68 % | C = 75,1 % | C = 75,9 % |
| H = 12,28 „ | H = 12,6 „ | H = 12,70 „ |

Durch fortgesetzte Rektifikation wurde dann abermals etwas Diäthylaceton abgetrennt und der Siedepunkt des höher Siedenden auf 179° bestimmt. Die Analyse dieses so isolierten Produktes gab die für Triäthylaceton sich berechnenden Werte:

Analyse:

0,1773 g Substanz lieferten $CO_2 = 0{,}4923$ g
$H_2O = 0{,}2066$ „

| Berechnet f. $C_9H_{18}O$; | Gefunden: |
|---|---|
| C = 75,9 % | C = 75,7 % |
| H = 12,70 „ | H = 12,9 „ |

Das Triaethylaceton ist ebenso wie das Diaethylaceton eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von angenehm süsslichem Geruch und brennendem Geschmack. Zur Charakterisierung wurde seine Semicarbazid-Verbindung hergestellt.

Triaethylaceton-Semicarbazon.

Zu einer Lösung von 2 g salzsaurem Semicarbazid und 3 g Natriumacetat in Weingeist wurden 2 g Triaethylaceton vom Sdp. 178—179° zugegeben und diese Mischung bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser schied sich nach dieser Zeit ein wasserhelles Öl ab, das beim Reiben mit dem Glasstab nicht krystallinisch wird und nach dem Lösen in Äther und Verdunsten des letzteren nur äusserst langsam im Exsikkator erstarrt. Zur Analyse wurde die nach 4 Wochen noch nicht vollständig erstarrte, schmierige Masse aus Weingeist umkrystallisiert und so schöne, zu warzigen Komplexen zusammengelagerte Krystallnädelchen vom Schmelzpunkt 75° erhalten.

Analyse:

1. 0,2132 g Substanz gaben: $CO_2 = 0{,}4688$ g
   $H_2O = 0{,}2049$ „
2. 0,2043 „ „ „ = 37,80 ccm feuchten Stickstoff von 16,15° C Temp., bei 759 mm Bar.
3. 0,1500 g Substanz gaben 28,00 ccm feuchten Stickstoff, bei 17,1° C Temp. und 758 mm Bar.

| Berechnet für $C_{10}H_{21}ON_3$; | Gefunden: | |
|---|---|---|
| C = 60,30 % | 1) C = 59,96 % | 2) — |
| H = 10,50 „ | H = 10,68 „ | — |
| N = 21,10 „ | N = 21,55 „ | N = 21,61 %. |

Für die empirische Formel $C_9H_{18}O$ des triaethylierten Acetons sind zwei Konstitutionsformeln möglich, je nachdem das dritte Aethyl an Stelle des tertiären Wasserstoffatoms des Methins, oder an Stelle eines der Wasserstoffatome des bis dahin noch nicht substituierten Methyls im Diaethylaceton trat.

$$\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH - CO - CH_3 + (- C_2H_5) =$$

$$\text{I)}\quad \begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\underset{\boxed{C_2H_5}}{\overset{}{C}} - CO - CH_3 \qquad \text{oder}$$

$$\text{II)}\quad \begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH - CO - CH_2 - \boxed{C_2H_5}$$

Aufklärung darüber, an welcher Stelle das Aethyl eingetreten war, musste die

Oxydation des Triaethylacetons geben.

Dieselbe wurde zunächst mit dem nicht ganz reinen Keton vom Sdp. 175–185° ausgeführt. Es wurden 6 g dieses Ketons mit konzentrierter Natronlauge versetzt und unter Kühlung mit Eiswasser nach und nach 42 g Jod in kleinen Portionen zugesetzt. Nach jedesmaligem Zusatz von Jod wurde gut durchgeschüttelt, bis die braune Farbe des Jodes verschwunden war, wobei immer Natronlauge in genügender Menge vorhanden sein muss. Nachdem alles Jod eingetragen war, wurde noch 24 Stunden lang im Schüttelapparat geschüttelt, dann die Lösung mit Wasser verdünnt (um das ausgeschiedene Natriumjodat in Lösung zu bringen) und zur Entfernung des unveränderten Ketons und des gebildeten Jodoforms ausgeäthert. Die wässrige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert, nachdem zuvor das durch die Säure ausgeschiedene Jod durch Einleiten von Schwefeldioxyd wieder in Lösung gebracht war. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleiben ca 0,5 g eines sauer reagierenden Öles. Dasselbe wurde mit wenig Ammoniak neutralisiert und mit konzentrierter Silbernitratlösung versetzt. Es fiel ein weisser, käsiger Niederschlag aus, der sich am Licht schnell dunkel färbte. Der mit wenig Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde analysiert:

1. 0,2237 g gaben beim Glühen: 0,1106 g Ag.
2. 0,1282 „ „ „ „ 0,0632 „ „

Entsprechend 1) = 49,4 % Ag.
2) = 49,2 „ „

Aus dem triaethylessigsauren Silber berechnen sich jedoch nur 43,02 % Ag, während das diaethylessigsaure Silber 48,43 % Ag enthält; der letzte Wert dürfte obigen Analysenzahlen entsprechen, welche wegen der raschen Zersetzung des Salzes den Silbergehalt etwas zu hoch angaben.

Da nach den oben angegebenen Formeln für die Konstitution des Triaethylacetons durch Oxydation mit Jod und Natronlauge die Bildung von Diaethylessigsäure ausgeschlossen war, so musste dieselbe lediglich auf die Verunreinigung des Ketons mit Diaethylaceton zurückgeführt werden, wofür übrigens auch die geringe Ausbeute an Oxydationsprodukt spricht. Zu einem weiteren Versuche wurde deshalb reines Triaethylaceton vom Sdp. 179—180° verwendet.

Die Oxydation wurde hier in genau derselben Weise ausgeführt wie das erste Mal. In dem Reaktionsgemisch konnte jedoch weder Jodoform noch Säure nachgewiesen werden, was entschieden auf das Nichtvorhandensein der durch Jod und Natronlauge leicht oxydierbaren — CO — $CH_3$ Gruppe schliessen lässt. Die Annahme, dass also das dritte Äthyl in das noch unveränderte Methyl des Acetons getreten sei, bestätigte sich dann durch die

### Oxydation mittels Chromsäure.

Im vorliegenden Falle musste sich durch diese Oxydation entweder neben Triaethylessigsäure normale Essigsäure bilden, oder, was nach der vorhergegangenen Oxydation mit Jod und Natronlauge zu erwarten war, neben Buttersäure Diaethylessigsäure entstehen.

In einem Literkolben wurden zu einem Chromsäuregemisch von 55 g Kaliumbichromat, 75 g konzentrierte Schwefelsäure und 300 ccm Wasser 15 g Triaethylaceton gegeben und am Rückflusskühler 48 Stunden über freiem

Feuer gekocht. Dann wurde am absteigenden Kühler so lange destilliert, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte. Das während der Destillation übergehende Wasser wurde mittels Tropftrichter immer wieder ersetzt. Dem Destillat wurde nach dem Übersättigen mit Soda das unveränderte Keton (ca 4 g) durch Ausäthern entzogen und die wässrige Flüssigkeit zur Trockne gedampft. Der Rückstand schied in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure mineralsauer gemacht, ein wasserhelles Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Verdunsten des ätherischen Auszuges hinterblieben ca 4 g Säure. Das unveränderte Keton wurde mit neuen Mengen Keton und Chromsäuregemisch versetzt und nochmals gekocht. Nachdem so 10 g Säure erhalten waren nach und nach, wurde dieselbe fraktioniert destilliert und zwar wurden erhalten ausser einem Vorlauf (bis 120°) eine Fraktion 120 bis 160°, in der keine Neigung zur Konstanz des Siedepunktes zu beobachten war, eine weitere Fraktion von 160—165°; dann stieg das Thermometer schnell auf 190°; der Zwischenlauf wurde abgetrennt und eine letzte Fraktion 190—195° aufgefangen. Ein Keton von der Formel

$$CH_3 . C H_2 — CO — CH_2 . CH_3$$

das bei der Oxydation des Triaethylacetons ebenfalls gebildet sein musste, konnte aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation nicht isoliert werden, wohl aber wurde das Oxydationsprodukt desselben, die Propionsäure nachgewiesen, wie die Analyse der aus den verschiedenen Fraktionen dargestellten Silbersalze zeigte.

Die durch Destillation erhaltenen Fraktionen des Säuregemisches wurden einzeln nach dem Neutralisieren mit Ammoniak durch konzentrierte Silbernitratlösung gefällt und zwar die beiden Zwischenläufe 120—160° und 165—190° je in zwei Fraktionen. Die mit wenig kaltem Wasser gewaschenen und gut getrockneten Niederschläge gaben beim vorsichtigen Glühen folgende Silberwerte:

I. Vorlauf (bis 120°)

0,1954 g Silbersalz hinterliessen beim Glühen = 0,1152 g Ag entsprechend 58,90 %.

II. Fraktion 120—160°

Fällung a:

0,2026 g Salz gaben: 0,1163 g Ag.

Fällung b:

1) 0,1060 g „ „ 0,0612 g Ag.
2) 0,1246 „ „ „ 0,0724 „ „

III. Fraktion 160—165°

1) 0,2115 g „ „ 0,1178 g Ag.
2) 0,2130 „ „ „ 0,1183 „ „

IV. Zwischenlauf 165—190°

Fällung a:

1) 0,1997 g „ „ 0,0984 g Ag.
2) 0,1554 „ „ „ 0,0764 „ „

Fällung b:

1) 0,2000 g „ „ 0,1052 g Ag.
2) 0,1280 „ „ „ 0,0688 „ „
3) 0,1520 „ „ „ 0,0813 „ „

V. Fraktion 190—195°

1) 0,2104 g „ „ 0,1036 g Ag.
2) 0,1522 „ „ „ 0,0750 „ „
3) 0,2346 „ „ „ 0,1143 „ „
4) 0,2587 „ „ „ 0,1252 „ „

Alle diese Werte in Prozentzahlen umgerechnet bilden eine Zahlenreihe, deren Glieder anfangs den für Propionsäure, dann den für Buttersäure und schliesslich den für Diaethylessigsäure berechneten Silberwerten entsprechen.

# Vita.

Natus sum Augustus Berge Rotenburgensis die XXIX mensis Maiae anno MDCCCLXXVIII patre Guilelmo, matre Julia e gente Klein. Fidem profiteor evangelicam. Litterarum elementis imbutus gymnasium Hersfeldense, quod Carolinum vocatur, novem per annos frequentavi. Unde testimonio maturitatis adeptus Berolinum me contuli, ut studiis rerum naturalium imprimis chemicis operam darem. In universitate Berolinensi, tum rerum technicarum universitate Karlsruhae, tum Halensi novem per semestria studiis chemicis, physicis, mineralogicis, mathematicis, philosophicis me dedi.

Viri illustrissimi docuerunt me Berolinenses:

Dames, Hettner, Hoppe(†), Hörmann, Jastrow, Meyer, Pinner, Reyssert, Rüdorff, Will, Warburg.

Karlsruhenses:

Bunte, Eitner, Engler, Futterer, Haber, a Kraatz(†), Lehmann, Lindner, Luggin(†), Rupp, Scholl, Schleiermacher.

Halenses:

Doebner, a Fritsch, Haym, Luedecke, Vaihinger, Volhard, Vorlaender.

Quibus viris omnibus de me meritis gratias ago quam maximas.